

## 明 細 書

## 樹脂被覆金属粉体の製造方法及び樹脂被覆金属粉体並びに回路形成用トナー

## 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂被覆金属粉体の製造方法及び樹脂被覆金属粉体並びに回路形成用トナーに関し、より具体的には、電子写真技術を利用して電気回路や電極等を含めた回路パターンを形成する際に好適に用いられる樹脂被覆金属粉体の製造方法及び樹脂被覆金属粉体並びに回路形成用トナーに関する。

## 背景技術

[0002] 電子写真法を用いて各種基板に回路パターンを形成する際に、例えば、導電性材料を絶縁性合成樹脂で被覆して回路形成用トナーとして形成されたものが用いられている。

[0003] 具体的には、例えば特許文献1には、導電性材料と、中和により自己水分散性となる非水溶性樹脂との混合物を、中和剤の存在下で乳化して得られる水性分散液(I)と、中和により自己水分散性または水性となる酸性基を有する樹脂を塩基性中和剤の存在下で転相乳化して得られる水性分散液(II)を調整し、(I)及び(II)の均一混合溶液に酸を加えることにより、導電体被覆樹脂粒子の表面に酸性基を有する樹脂を付着あるいは析出させ、固着させることを特徴とする粉体トナーの製造方法が提案されている。

[0004] また、特許文献2では、導電性金属材料の表面に重合触媒(チーグラーナッタ触媒)を付着処理した後、エチレンなどの気体モノマーを金属粉体表面の触媒に接触させて重合する直接重合法にて重合させ、金属表面に絶縁性樹脂層を形成した後、さらにこの絶縁性樹脂層の周囲または内部に、導電性材料からなる導電性付与層を付与することを特徴とする導電パターン形成用金属トナーが提案されている。

特許文献1:特開2001-154397号公報

特許文献2:特許3232280号公報

発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載された回路形成用の粉体トナーは、導電性材料に樹脂を被覆する工程において、水性分散液 (I)、(II) 及びその混合溶液のpHの制御が必要であり、また、被覆する導電性材料表面の性質(組成など)の影響を大きく受けるため、pHや表面の性質がわずかに変化しただけで、樹脂による被覆が不十分となるなど製造手順が煩雑である。また、金属表面の状態によって樹脂の被覆状態が大きく変動し、金属と樹脂の界面に水が混入することがある。更に、樹脂の被覆が不十分な場合には、この粉末トナーを回路形成用として使用する際に、粉体トナー同士の摩擦や衝突により、導電性材料の表面に固着した樹脂が剥離するという問題があった。

[0006] また、特許文献2に記載された導電性パターン形成用金属トナーは、気相中で重合触媒を付着させた金属粉を分散させながら気体状のモノマーを加えて、粉体表面で重合を進行させて絶縁樹脂層を形成するため、使用できるモノマーは次の2点を満足するものに限られる。

- (1) 気体または液体になり易いこと。
- (2) チーグラーナッタ触媒で重合すること。

また、気相雰囲気で金属粉を攪拌するため、樹脂層形成中に金属粉の凝集が起こり易い。また、チーグラーナッタ触媒は、酸素、水などで触媒活性がなくなるため、反応系を高度に制御する必要性があり、更に、液体モノマーとして可燃性ガスを取り扱うため、大規模な設備を必要とする。

[0007] 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、導電性材料としての金属粉末に樹脂を被覆する際に、大規模な設備や複雑な反応系を使用することなく反応系を容易に制御することができ、被覆樹脂が金属粉体から容易に剥離しない被覆樹脂と金属粉体との密着性に優れた樹脂被覆金属粉体を得ることができる樹脂被覆金属粉体の製造方法及び樹脂被覆金属粉体を提供することを目的としている。また、本発明は、本発明の樹脂被覆金属粉体を利用してカブリの少ない良好な回路パターンを形成することができる回路形成用トナーを併せて提供することを目的としている。

## 課題を解決するための手段

[0008] 本発明の請求項1に記載の樹脂被覆金属粉体の製造方法は、金属粉体の表面をシリカで覆う工程と、上記シリカで覆われた金属粉体の表面にシランカップリング剤を用いて重合反応基を吸着させる工程と、上記重合反応基を吸着させた金属粉体と、重合性单量体と、重合開始剤と、分散剤とを、溶媒中で混合し、上記重合反応基に重合性单量体を重合させて、上記シリカで覆われた金属粉体表面を重合樹脂で覆う工程と、を有することを特徴とするものである。

[0009] 本発明の請求項2に記載の樹脂被覆金属粉体の製造方法は、請求項1に記載の発明において、上記重合樹脂を、その融点以上の温度で溶融させた後、急冷する工程を有することを特徴とするものである。

[0010] 本発明の請求項3に記載の樹脂被覆金属粉体の製造方法は、請求項1または請求項2に記載の発明において、上記樹脂被覆金属粉体が、回路形成用トナーであることを特徴とするものである。

[0011] 本発明の請求項4に記載の樹脂被覆金属粉体の製造方法は、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の発明において、上記金属粉体が、銅、銀、ニッケル及び銀パラジウムの中から選択されるいずれか一つの金属からなる粉体であることを特徴とするものである。

[0012] 本発明の請求項5に記載の樹脂被覆金属粉体は、金属粉体からなる芯材と、この芯材の表面を覆うシリカ層と、このシリカ層を覆う樹脂層とを有することを特徴とするものである。

[0013] 本発明の請求項6に記載の樹脂被覆金属粉体は、請求項5に記載の発明において、上記金属粉体が、銅、銀、ニッケル及び銀パラジウムの中から選択されるいずれか一つの金属からなる粉体であることを特徴とするものである。

[0014] 本発明の請求項7に記載の樹脂被覆金属粉体は、請求項5または請求項6に記載の発明において、上記金属粉体の表面が酸化処理されていることを特徴とするものである。

[0015] 本発明の請求項8に記載の回路形成用トナーは、請求項5～請求項7のいずれか1項に記載の樹脂被覆金属粉体を含むことを特徴とするものである。

[0016] 而して、金属粉体の表面をシリカで覆う工程では、溶剤中でシリカのアルコキシド化

合物を加水分解して得られたシリカ被覆剤を金属粉体と混合し、溶剤を除去して、金属粉体表面をシリカで被覆して金属粉体表面にシリカ層を形成する。金属粉体としては、回路パターン形成用の銅、銀、ニッケル、銀パラジウム合金等の導電性金属を用いることができる。金属粉体の平均粒径は、回路パターンを形成する平均粒径を有すれば特に制限されないが、例えば0.5—20  $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。この金属粉体は、表面が酸化処理されたものであっても良い。シリカ被覆剤としては、例えば、メキシシラン、テトラエトキシシラン等のシリカのアルコキシド化合物を好ましく用いることができる。また、シリカ層の厚みは20—30  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

- [0017] 上記工程によって、金属粉体を覆うシリカはシランカップリング剤の金属粉体表面への吸着を媒介し、重合反応基の吸着率を向上させることができる。また、金属粉体表面にシリカ層を形成することによって金属粉末の焼結抑制効果や、金属粉末とセラミック基板との接合効果を期待することができる。
- [0018] シリカで覆われた金属粉体の表面にシランカップリング剤を用いて重合反応基を吸着させる工程では、重合性单量体と重合反応する重合反応基(官能基)を金属粉体表面のシリカ層に導入することによって、次の重合工程で少ない重合单量体でも重合反応基を媒体として重合单量体を効率良く反応させ、金属粉体がトナー表面に露出することなく効果的に重合樹脂で金属粉体表面を被覆することができる。
- [0019] シランカップリング剤としては、特に制限されるものではなく、例えば重合反応基としてメタクリル基やメルカプト基を有するシランカップリング剤や、重合反応基としてビニル基を有するビニルトリメトキシシラン、ビニルジメトキシシラン、ビニルジエトキシシラン等のシランカップリング剤を用いることができる。
- [0020] シリカで覆われた金属粉体表面を重合樹脂で被覆する工程では、重合反応基を吸着させた金属粉体と、重合性单量体と、重合開始剤と、分散剤とを、溶媒中で混合し、重合反応基と重合性单量体とを重合させて、シリカで覆われた金属粉体表面を重合樹脂で被覆することができる。その結果、金属粉体と重合樹脂がシリカ層を介して化学的に結合し、金属粉体と被覆樹脂との密着力が増大するため、粉体流動による摩擦帶電中に樹脂が剥がれ落ちにくく、良好な樹脂被覆金属粉体を得ることができる。

[0021] 重合性单量体としては、シランカップリング剤の重合反応基と重合開始剤を介してラジカル重合等によって共重合ものであれば、特に制限されるものではなく、例えばスチレン、 $\alpha$ -スチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン等のモノオレフィン類、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル等のアクリル酸エステル類等を用いることができる。重合開始剤としては、ラジカル重合反応に用いられるものであれば、特に制限されない。分散剤としては、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース等の高分子分散剤を用いることができる。

[0022] 重合樹脂を、その融点以上の温度で溶融させた後、急冷する工程では、重合樹脂の融点以上の温度で溶融させることによって重合樹脂がシリカで覆われた金属粉体表面上で溶融樹脂の表面張力の働きで球形化し、これを急冷することによって重合樹脂を球形のまま固化することができるため、被覆樹脂金属粉体の流動性が向上し、より一層摩擦帶電し易くする。しかも、この処理によって被覆樹脂金属粉体の表面が平滑化し、金属粉体の露出部分を低減することができる。

[0023] また、本発明の樹脂被覆金属粉体は、金属粉体からなる芯材と、この芯材の表面を覆うシリカ層と、このシリカ層を被覆する樹脂層とを有し、例えば回路形成用トナーとして用いることができる。この樹脂被覆金属粉体は、樹脂層の被覆が不完全でもその部分がシリカ層により絶縁性を保持しているため、回路形成時に良好な画像を得ることができる。また、金属粉体は、その表面が酸化処理されていることが好ましい。この酸化処理によって金属粉体の表面に酸化膜を形成することができ、シリカ層と相俟つて金属粉体における帶電性をより一層高めることができる。

[0024] また、本発明の回路形成用トナーは、上述した本発明の樹脂被覆金属粉体を含み、回路を形成する際に電子写真用現像剤として用いられる。この回路形成用トナーを電子写真用現像剤として用いて乾式2成分系の電子写真印刷機でセラミックグリーンシートに印刷することにより、カブリの少ない精細な回路パターンを得ることができる。また、本発明の回路形成用トナーを用いてセラミック基板上に回路パターンを形成し、焼成する際、シリカ層により金属粉末の焼結を抑制することができ、セラミックスと金属間の焼結温度の違いによって金属が粒状となって断線する現象を抑制することができる。

## 発明の効果

[0025] 本発明の請求項1ー請求項7に記載の発明によれば、導電性材料としての金属粉末に樹脂を被覆する際に、大規模な設備や複雑な反応系を使用することなく反応系を容易に制御することができ、被覆樹脂が金属粉体から容易に剥離しない被覆樹脂と金属粉体との密着性に優れた樹脂被覆金属粉体を得ることができる樹脂被覆金属粉体の製造方法及び樹脂被覆金属粉体を提供することができる。また、本発明の請求項8に記載の発明によれば、本発明の樹脂被覆金属粉体を利用してカブリの少ない良好な回路パターンを形成することができる回路形成用トナーを併せて提供することができる。

## 発明を実施するための最良の形態

[0026] 以下、本発明の樹脂被覆金属粉体の製造方法及び樹脂被覆金属粉体並びに回路形成用トナーについて具体的な実施例に基づいて説明する。

### 実施例

#### [0027] 実施例1

##### (1)シリカで覆われた金属粉体の作製

まず、表面を酸化処理した銅粉体(平均粒径5.5 μm、同和鉱業製)55gと、Siのアルコキシドを出発原料としたシリカ被覆剤(富士化学製:ES-01、表1ではシリカ被覆剤として表記した。)7.3gをエタノール12g中で混合し、減圧乾燥により溶剤を除去した。次に、温度85°C、湿度85%に保たれたオーブン中で1時間以上放置し、銅粉体の表面をシリカで被覆した(試料番号1ー4)。尚、このとき、銅粉体は表面を酸化処理していないくとも良く、また、銅粉体をシリカで被覆した後に、シリカ被覆剤の加水分解反応を促すために、更に加湿処理を加えても良い。

#### [0028] (2)シリカで覆われた銅粉体への重合反応基の吸着

上記シリカで被覆した銅粉体10gと、シランカップリング剤として、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.5gとをエタノール溶液中で1時間還流させ、シリカで被覆した銅粉体の表面に、重合反応基(メタクリル基)を吸着させた(試料番号1ー3及び試料番号5ー6)。また、試料番号4では、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランの代わりにメルカプトシランカップリング剤(重合反応基としてはメルカプト基)を用いた。

[0029] 尚、本実施例においては、重合反応基をシリカで被覆した銅粉体表面に吸着させるシランカップリング剤として、メタクリルシランカップリング剤とメルカプトシランカップリング剤を用いたが、これらの他、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルジメトキシシラン及びビニルジエトキシシラン等のシランカップリング剤を用いることができる。

[0030] (3) 重合反応基を吸着させた銅粉体への重合樹脂の吸着  
上記重合反応基を吸着させた銅粉体(試料番号1～6)10gと、分散剤としてヒドロキシプロピルセルロース4gとを、エタノール100g中で分散させ、エタノール混合溶液とした。

[0031] 次に、窒素雰囲気下において上記エタノール混合溶液を60°Cに加温し、30分間攪拌した後、更に上記エタノール混合溶液に、重合性单量体としてスチレン20gと、重合開始剤(日本ヒドラジン製ABN-v)0.5gを加えて、6時間、重合反応を継続させた。この操作により、シリカで被覆した銅粉体表面に吸着した重合反応基(メタクリル基)とスチレンが重合し、シリカで被覆した銅粉体表面にメタクリル基を介して樹脂が吸着(被覆)される。6時間、反応継続後にエタノール混合溶液を、エタノール100ml中へ徐々に滴下して、エタノール混合溶液中の重合反応を停止させた。

[0032] 尚、シリカで被覆した銅粉体表面への樹脂の吸着において、分散剤は本実施例で用いたヒドロキシプロピルセルロース以外の高分子分散剤、たとえば、ポリビニルアルコールやヒドロキシエチルセルロース等を用いても良い。

[0033] また、本発明において重合性单量体はスチレン以外のラジカル重合により樹脂が得られるもの、例えばエチレン、プロピレン等のモノオレフィン類、 $\alpha$ -ースチレン等のスチレン類、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル類等を用いても良い。

[0034] 上記エタノール混合溶液を静置し、上澄み液を廃棄した後、新たにエタノール100mlを加えて攪拌する樹脂被覆銅粉体の洗浄作業を3～4回行い、目的とする樹脂被覆銅粉体を得た。尚、本実施例では溶媒としてエタノールを例に挙げて説明したが、他の溶媒、例えばメタノール、イソプロパノール、ヘキサン、トルエン、水、またはこれらの混合溶媒等を用いても良い。また、溶媒としては、本実施例のように、重合性单量体を溶解するが、重合樹脂は溶解しないものを用いることが好ましい。また、洗浄作業に用いる洗浄溶液としては、本実施例のように、溶媒と同じものを用いることが

好ましい。

[0035] (4)樹脂被覆銅粉体の樹脂被覆状態の評価

樹脂被覆銅粉体の樹脂被覆状態の評価は、エッチング耐性及び印刷性を評価することによって行った。

[0036] a)エッチング耐性の評価

エッチング耐性は、上記樹脂被覆銅粉体をエッチング液(10%濃度の過硫酸アンモニウム水溶液)中に24時間浸漬させた後、遠心分離機によってエッチングされなかつた樹脂被覆銅粉体を回収し、上記樹脂被覆銅粉体の回収の有無によってエッチング耐性を評価し、その結果を表1に示した。樹脂被覆銅粉体の樹脂被覆状態が良ければエッチング液による銅粉体へのエッチング作用がなく、銅粉体は溶出せずそのまま残り、樹脂被覆状態が悪ければ銅粉体が溶出する。従って、エッチング耐性の評価は、エッチングされなかつた樹脂被覆銅粉体を回収できた場合を○印(エッチング耐性良好)、全く回収できなかつた場合を×印(エッチング耐性不良)で示した。尚、表1において、\*印を付したものは本発明の範囲外のものであり、それ以外は本発明の範囲内のものである。

[0037] b)印刷性の評価

上記樹脂被覆銅粉体1kgに外添剤として疎水性のシリカ微粉末(日本エロジル製:R812 一次粒径7nm)5gを乾式混合機(ヘンシェルミキサー)で混合し、回路形成用トナーとした。この回路形成用トナー20gと電子写真用キャリア80gを混合して、回路形成用写真現像剤とした。本実施例では、電子写真用キャリアとしては、シリコーン樹脂を表面に被覆した、平均粒径60 $\mu$ mのフェライトキャリアを用いた。電子写真用キャリアとしては、本実施例で用いたものの他に、例えば特許文献1に開示されたような公知のものを用いることもできる。尚、外添剤を混合する際、混合物の量が少ない場合には、サンプルミルやIKAミル等を用いても良い。

[0038] 電子写真法を用いて回路形成用写真現像剤を紙に印刷し、上記樹脂被覆銅粉体の印刷性を評価し、その結果を表1に示した。印刷性の評価は、非印刷部にまで粉体トナーが飛散していない場合を○印(印刷性良好)、飛散している場合を×印(印刷性不良)で示した。ここで、粉体トナーが飛散するのは、銅粉体が樹脂で被覆され

ていない場合、摩擦帶電による電荷が銅粉体から消失し、銅粉体が帶電した感光体上に吸着せずに、印刷機内で飛散することが原因である。

[0039] [表1]

試料番号	酸化処理	シリカ被覆剤	加湿処理	重合反応基	エッティング耐性	印刷性
1	あり	メトキシシラン	あり	メタクリル基	○	○
2	なし	TEOS-アソニニア 水混合溶液	あり	メタクリル基	○	○
3	あり	メトキシシラン	なし	メタクリル基	○	○
4	あり	メトキシシラン	なし	メルカブト基	○	○
* 5	なし	なし	なし	メタクリル基	×	×
* 6	なし	なし	なし	メタクリル基	×	×

[0040] 表1に示す結果によれば、銅粉体をシリカで被覆した後で、上記シリカで被覆した銅粉体表面に重合反応基を吸着させ、この重合反応基を介して樹脂を被覆した試料番号1～4の試料では、エッティング耐性及び印刷性が全て良好であった。この結果、シリカで銅粉体を被覆し、上記シリカで被覆した銅粉体表面に重合樹脂を被覆することによって、被覆した重合樹脂が銅粉体から容易に剥離しないことが判った。

[0041] また、試料番号1～4の試料では、銅粉体の表面を酸化した後にその表面をシリカ層で被覆しているため、仮に重合樹脂の被覆が不完全であったとしても、その部分の絶縁性が保持され易く、回路形成用トナーとして使用する時に電荷が逃げ難くなっている。

[0042] これに対して、本発明の範囲外である、銅粉体に直接、重合反応基の吸着処理を施した試料番号5～6の試料については、エッティング耐性及び印刷性が全て不良であり、銅粉体表面全面に重合樹脂が被覆されていないことが判った。

[0043] 実施例2

本実施例では重合反応基の吸着状態及び樹脂被覆状態を観察した。

[0044] (1)シリカで覆われた銅粉体の作製

実施例1と同一の要領で銅粉体をシリカによって被覆した。

[0045] (2)シリカで覆われた銅粉体への重合反応基の吸着及び吸着状態の評価

上記シリカで覆われた銅粉体10gと、シランカップリング剤(信越化学製: KBM-503)0.5gを、エタノール溶液中で還流させ、シリカで被覆した銅粉体表面に、更に重合反応基(メタクリル基)を吸着させた。重合反応基(メタクリル基)を吸着させた銅粉体を、30°Cから500°Cまで10°C/分の昇温速度で昇温させ、熱分析を行ってメタ

クリル基由来の重量を測定した結果、0.7重量%の減量があった。

[0046] (3) 重合反応基を吸着させた銅粉体への重合樹脂の吸着及び樹脂被覆状態の評価

本実施例では溶媒として、エタノールの代わりにエタノール水(エタノール／水=80/20)を用い、また、重合性単量体としてスチレンを10g添加したこと以外は実施例1と同様の処理を行ってシリカで被覆した銅粉体表面に重合反応基を介して、樹脂を被覆して樹脂被覆銅粉体を得た。この樹脂被覆銅粉体を30°Cから500°Cまで10°C/分の昇温速度で昇温させ、熱分析を行ってメタクリル基及び樹脂の重量を測定した結果、5.2重量%の減量があった。5.2重量%の減量のうち、メタクリル基(重合反応基)由来の減量が0.7重量%であることから、樹脂の減量分は4.5重量%であった。

[0047] また、上記樹脂被覆銅粉体について示差走査型熱量計(測定条件10°C/分、-50~-+150°Cの範囲)を用いて示差熱分析を行った結果、100°Cにスチレン(重合単量体)由来のガラス転移点が認められた。更に、樹脂被覆銅粉体について走査型電子顕微鏡(SEM)で観察を行った結果、樹脂被覆銅粉体には粉体同士の凝集もなく、樹脂によって被覆されたカプセルが得られていることが判った。

[0048] 比較例1

本比較例では銅粉体表面にシリカの吸着処理を施さなかったこと以外は実施例2と同様の処理を行って試料を作製し、この試料について実施例2と同一条件で熱分析を行った。その結果、試料の重量減少が全く見られず、銅粉体に樹脂が全く付着していないことが判った。このことから、銅粉体表面に直接シリカカップリング剤による重合反応基の吸着処理を施しても、銅粉体への重合反応基の吸着はなく、その後の樹脂の被覆処理でも銅粉体表面に重合樹脂が全く付着しないことが判った。

[0049] 比較例2

本比較例では、シランカップリング剤による重合反応基の吸着処理を施さなかったこと以外は実施例2と同様の処理を行って試料を作製し、この試料について実施例2と同一条件で熱分析を行った。その結果、試料の重量減少が全く見られず、銅粉体には樹脂が全く付着していないことが判った。このことから、銅粉体の表面にシリカ層

を被覆し、シリカ層に対して樹脂の被覆処理を直接施しても銅粉体表面に重合樹脂が全く付着しないことが判った。

[0050] 実施例2及び比較例1、2の結果から、シリカ層の被覆及び重合反応基の吸着処理を行うことによって、銅粉体表面に重合樹脂を確実且つ堅牢に被覆できることが判った。

[0051] 実施例3

本実施例では、実施例2で得られた樹脂被覆銅粉体について、サーフュージョンシステム(日本ニューマチック製)を用い、熱処理温度355°C、熱風風量1000L/分で加熱処理を行って被覆樹脂を溶融させた後、急速冷却して被覆樹脂を固化させて熱処理樹脂被覆銅粉体を得た。

[0052] 上記熱処理樹脂被覆銅粉体をSEMで観察した結果、熱処理樹脂被覆銅粉体の被覆樹脂に凹凸がなくなり、この被覆樹脂が均一に被覆された球形状のカプセルになっていることが判った。従って、樹脂被覆銅粉体の被覆樹脂が球形化することで、樹脂被覆銅粉体の流動性が向上し、より摩擦帶電し易くなり、更に、被覆樹脂銅粉体の表面が平滑化することにより、銅粉体の露出部分を減少させることができる。

[0053] 実施例4

本実施例では、本発明の樹脂被覆銅粉体を回路形成用トナーとして用い、電子写真印刷機等を使用する電子写真法によって回路パターンを有する多層配線基板を作製し、回路パターンの電気的特性(本実施例では導通性)の評価を行った。回路形成用トナーの帶電特性が優れていると、電子写真法において、カブリと呼ばれる現象(下地の部分にトナーが飛散した状態で、これが多いとライン直線性の悪化につながり、高周波帶での特性劣化や信頼性の悪化につながる)の少ない画像が得られる。

[0054] (1)回路パターンの形成

実施例2で得られた樹脂被覆銅粉体1kgに、実施例1と同様に外添剤として疎水性のシリカ微粉末5gを乾式混合機(ヘンシェルミキサー)で混合し、回路形成用トナーとして調製した。この回路形成用トナー20gと電子写真用キャリア80gを混合して、回路形成用写真現像剤(1)として調製した。

[0055] また、実施例3で得られた熱処理樹脂被覆銅粉体についても、回路形成用写真現像剤(1)と同一要領で、外添剤及び電子写真用キャリアを混合し、回路形成用写真現像剤(2)として調製した。

[0056] これらの回路形成用写真現像剤(1)、(2)を用いて、乾式2成分系の電子写真印刷機でセラミックグリーンシートに回路パターンを印刷した。

[0057] 回路形成用写真現像剤(1)、(2)を用いて印刷された画像は、いずれもカブリの少ない良好な画像であった。しかしながら、両者を比較すると、熱処理を行った回路形成用写真現像剤(2)は熱処理を行わない回路形成用写真現像剤(1)よりカブリが少なく、良好な画像が得られた。このことから、樹脂被覆銅粉体の熱処理を行うことで、粉体の流動性が良くなり、熱処理のない場合よりカブリの少ない画像が得られることが判った。

[0058] (2)回路パターンの導通性評価

次いで、回路形成用写真現像剤(1)、(2)によって形成された回路パターンを有するセラミックグリーンシートを従来公知の手法で脱脂、焼成してセラミックシート上に回路パターンを形成した後、焼成後の回路パターンについて電気抵抗を測定した。この結果、いずれの回路パターンでも導通性が得られた。

[0059] (3)多層配線基板の作製

更に、Ba—Al—Si—O系のセラミックグリーンシートを形成した後、所定のセラミックグリーンシートには所定のパターンでビアホールを形成し、従来公知の方法でビアホール内に導体を圧入してビアホール導体を形成した。次いで、上述の電子写真法によって所定のセラミックグリーンシートに上記回路形成用写真現像剤(1)、(2)を用いて回路パターンを形成した後、積層、脱脂、焼成を行って、例えば図1に示す多層配線基板1を作製した。

[0060] 多層配線基板1は、図1に示すように、複数のセラミック層2A、2B、2Cと、中間のセラミック層2Bに形成された複数のビアホール導体3と、これらのビアホール導体3によって電気的に接続され且つセラミック層2A、2B及び2B、2Cそれぞれの界面に沿って形成された回路パターン4A、4Bとを備えている。そして、回路パターン4A、4Bは、本実施例の回路形成用写真現像剤によって形成されている。

[0061] 本実施例では実施例2の樹脂被覆銅粉体または実施例3の熱処理樹脂被覆銅粉体を使用しているため、焼成する際に銅粉体の焼結が抑制され、また、銅粉体表面のシリカのコーティング効果により、セラミック層2A、2B、2Cと銅粉体の焼結温度の差により銅粉体が粒状となって断線する現象を防止することができる。

[0062] 比較例3

本比較例では、実施例2で用いた銅粉体とポリエスチル樹脂とをニーダーで熱溶融して混練した後、この混練物を冷却して固化した。次いで、この冷却混練物をカッターミル、ジェットミルを用いて粉碎した。更に、粉碎物を分級機に掛けて微粉を除去し、平均粒径6  $\mu$  mの荷電性粉体を得た。次いで、この荷電性粉体に外添剤及び電子写真用キャリアを加え、実施例4と同一要領で処理し、回路形成用写真現像剤(3)を調製した。これを実施例4と同一要領でセラミックグリーンシートに印刷し、印刷性の評価を行った。その結果、本比較例の回路形成用写真現像剤(3)を用いて印刷された回路パターンの画像は、カブリが多く、しかも印刷されたトナー量も少なく不鮮明な画像が得られることが判った。

[0063] 更に、本比較例の回路パターンを有するセラミックグリーンシートを実施例4と同一の要領で脱脂、焼成した後、セラミックシート上の回路パターンの電気抵抗を測定した結果、焼成後の回路パターンは導電性が得られなかった。

[0064] 尚、本発明は上記各実施例に何等制限されるものではなく、本発明の精神に反しない限り、本発明に包含される。例えば、上記各実施例では金属粉体として銅粉体を例に挙げて説明したが、その他の金属粉末、例えば銀粉末、ニッケル粉末等の回路形成用の導電性金属を使用しても良い。また、上記各実施例ではシリカのアルコキシド化合物を例に挙げて説明したが、樹脂被覆金属粉体の用途によってはシリカ以外の金属アルコキシドを使用しても良い。

### 産業上の利用可能性

[0065] 本発明は、例えば種々の回路パターンを有する電子部品を製造する際の回路形成用トナー等として好適に用いることができる。

### 図面の簡単な説明

[0066] [図1]本発明の回路形成用トナーを用いて作製された多層配線基板の一例の要部を

示す断面図である。

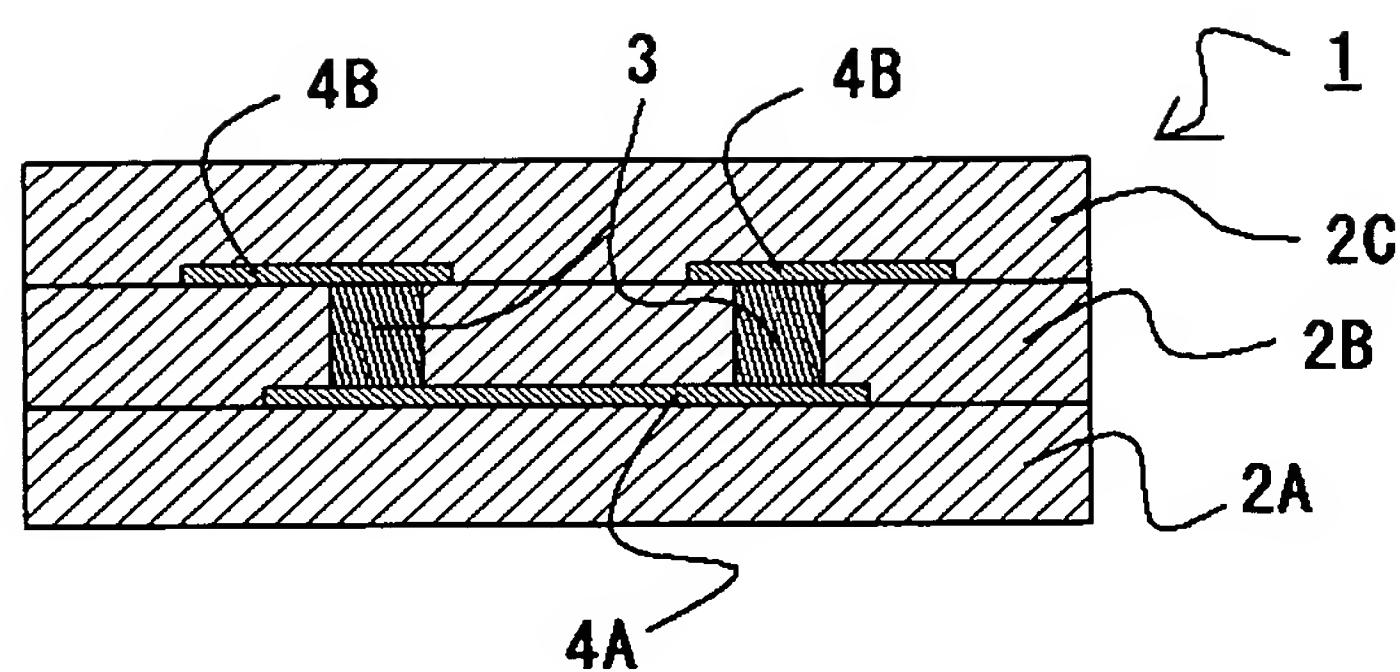
### 符号の説明

- [0067] 1 多層配線基板
- 2A、2B、2C セラミック層
- 3 ビアホール導体
- 4A、4B 回路パターン

## 請求の範囲

- [1] 金属粉体の表面をシリカで覆う工程と、上記シリカで覆われた金属粉体の表面にシランカップリング剤を用いて重合反応基を吸着させる工程と、上記重合反応基を吸着させた金属粉体と、重合性单量体と、重合開始剤と、分散剤とを、溶媒中で混合し、上記重合反応基に重合性单量体を重合させて、上記シリカで覆われた金属粉体表面を重合樹脂で覆う工程と、を有することを特徴とする樹脂被覆金属粉体の製造方法。
- [2] 上記重合樹脂を、その融点以上の温度で溶融させた後、急冷する工程を有することを特徴とする請求項1に記載の樹脂被覆金属粉体の製造方法。
- [3] 上記樹脂被覆金属粉体が、回路形成用トナーであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の樹脂被覆金属粉体の製造方法
- [4] 上記金属粉体が、銅粉体であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の樹脂被覆金属粉体の製造方法。
- [5] 金属粉体からなる芯材と、この芯材の表面を覆うシリカ層と、このシリカ層を覆う樹脂層とを有していることを特徴とする樹脂被覆金属粉体。
- [6] 上記金属粉体が、銅、銀、ニッケル及び銀パラジウムの中から選択されるいづれか一つの金属からなる粉体であることを特徴とする請求項5に記載の樹脂被覆金属粉体。
- [7] 上記金属粉体の表面が酸化処理されていることを特徴とする請求項5または請求項6に記載の樹脂被覆金属粉体。
- [8] 請求項5～請求項7のいづれか1項に記載の樹脂被覆金属粉体を含むことを特徴とする回路形成用トナー。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013444

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C08F292/00, H01B5/00, H05K3/12, H01R11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C08F292/00, H01B5/00, H05K3/12, H01R11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/35555 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 May, 2002. (02.05.02), All references & CA 2425983 A & EP 1335389 A1 & CN 1471714 T	1-8
A	JP 11-251718 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 17 September, 1999 (17.09.99), All references & DE 19907522 A & US 2001-0006756 A1 & US 6403272 B1	1-8
A	JP 2003-86926 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 March, 2003 (20.03.03), All references (Family: none)	1-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
19 October, 2004 (19.10.04)Date of mailing of the international search report  
02 November, 2004 (02.11.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C1' C08F292/00, H01B5/00, H05K3/12, H01R11/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. C1' C08F292/00, H01B5/00, H05K3/12, H01R11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 02/35555 A1 (積水化学工業株式会社) 2002.05.02, 全文献 & CA 2425983 A & EP. 1335389 A1 & CN 1471714 T	1-8
A	JP 11-251718 A (株式会社村田製作所) 1999.09.17, 全文献 & DE 19907522 A & US 2001-0006756 A1 & US 6403272 B1	1-8
A	JP 2003-86926 A (松下電器産業株式会社) 2003.03.20, 全文献 (ファミリーなし)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 10. 2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中島 庸子

4 J

8416

電話番号 03-3581-1101 内線 3455